



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/02, 5/08, C08F 2/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46337 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01293</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1999 (27.02.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 10 658.0 12. März 1998 (12.03.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). LEY, Gregor [DE/DE]; Staufergasse 24, D-67319 Wattenheim (DE). ZHAO, Cheng-Le [CN/DE]; Schälzigweg 39, D-68723 Schwetzingen (DE). HAUNSCHILD, Alexander [DE/DE]; Am Klipfelstor 7, D-67346 Speyer (DE). RAU, Maria, Gyopar [DE/DE]; Heinkelstrasse 14, D-67454 Hassloch (DE). DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, D-67434 Neustadt (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(54) Title: AQUEOUS POLYMER DISPERSION CONTAINING AN EMULSIFIER WITH PHOSPHATE GROUPS</p> <p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE POLYMERDISPERSION, ENTHALTEND EINEN EMULGATOR MIT PHOSPHATGRUPPEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an aqueous polymer dispersion containing 0.1 to 10 parts by weight, with regard to 100 parts by weight of a polymer, of an emulsifier A) with a phosphate group. The polymer dispersion is characterized in that up to at least 50 wt.% of the emulsifier is comprised of ethylene oxide and propylene oxide groups, and the portion of the ethylene oxide and propylene oxide groups each amount to at least 10 wt.% with regard to the total quantity of the ethylene oxide and propylene oxide groups.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines Emulgatoren A) mit einer Phosphatgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen jeweils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend einen Emulgator mit Phosphatgruppen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe,

- 10 dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen jeweils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.

15

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der wäßrigen Polymerdispersionen als Bindemittel in Anstrichfarben und Korrosionsschutzanstrichen.

- 20 Wäßrige Polymerdispersionen, welche einen Emulgator mit Phosphatgruppen enthalten sind z.B. aus DE-A-2743764, EP-A-421909 und EP-A-221498 bekannt. DE-A-2743764 betrifft Polymerdispersionen, die in Anstrichfarben verwendet werden. Bei dem Emulgator handelt es sich um Alkanphosphorsäure oder deren Ester. In EP-A-421909
- 25 werden u.a. auch Emulgatoren mit Phosphatgruppen und Ethylenoxidgruppen beschrieben. Die Polymerdispersionen werden als Bindemittel für Beschichtungsmassen verwendet. Die Korrosionsschutzlacke gemäß EP-A-221498 enthalten ein Polymer mit einem copolymerisierten Emulgator. Der Emulgator besteht aus einer Phosphat-
- 30 gruppe, Propylenoxidgruppen und einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

- Aus EP-A-115468 ist die Verwendung eines Gemischs aus einem Emulgator mit Phosphatgruppen und einem Emulgator mit Ethylen-
- 35 oxid- und Propylenoxidgruppen bekannt.

- Durch Emulgatoren sollen emulgierte Monomertröpfchen und die nach Polymerisation erhaltenen Polymerteilchen in wäßriger Phase stabilisiert werden. Gewünscht ist naturgemäß eine ausreichende Sta-
- 40 bilisierung mit möglichst geringer Emulgatormenge zu erreichen. Koagulatbildung soll vermieden werden.

- Bei der späteren Anwendung verbleibt der Emulgator in der Beschichtungsmasse und bedingt daher auch Eigenschaften der
- 45 erhaltenen Beschichtung. Oft sind Emulgatoren verantwortlich für

2

Blasenbildungen und Ungleichmäßigkeiten in der Beschichtungs-
fläche.

Im Falle einer Verwendung als Bindemittel für Anstrichfarben ist
5 zusätzlich erwünscht, daß der Emulgator eine möglichst hohe
Pigmentkonzentration in der wäßrigen Dispersion zuläßt und das
Pigmentbindevermögen des Polymeren möglichst groß bleibt. Ein ge-
ringes Pigmentbindevermögen des Polymeren führt zu einer schlech-
teren mechanischen Stabilität der Beschichtung, z.B zu einer man-
10 gelhaften Nassabriebfestigkeit.

Im Falle von Korrosionsschutzlacken ist zusätzlich gewünscht, daß
der Emulgator zum Korrosionsschutz beiträgt.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Emulgatoren, die
die anstehenden Anforderungen an die Stabilität von Polymer-
dispersionen und die Oberflächenbeschaffenheit von daraus herge-
stellten Beschichtungen in möglichst hohen Maße erfüllen. Bei
einer Verwendung in Anstrichfarben ist darüberhinaus ein hohes
20 Pigmentbindevermögen und bei Korrosionsschutzlacken starker
Korrosionsschutz gewünscht.

Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Polymer-
dispersionen gefunden. Gefunden wurde auch die Verwendung der
25 wäßrigen Polymerdispersionen als Bindemittel in Anstrichfarben
und Korrosionsschutzanstrichen.

Bei dem in der wäßrigen Polymerdispersion enthaltenen Emulgator
handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung, die zu mindestens
30 70 Gew.-% aus Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen besteht.

Wesentliches Merkmal des Emulgators ist, daß er sowohl Ethylen-
oxidgruppen als auch Propylenoxidgruppen enthält.

35 Der Anteil der Ethylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%,
vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts
des Emulgators.

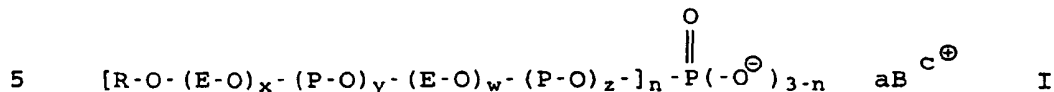
Der Anteil der Propylenoxidgruppen beträgt mindestens 10 Gew.-%,
40 vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Molgewichts
des Emulgators.

Das Molgewicht des Emulgators beträgt vorzugsweise 400 bis 2000
besonders bevorzugt 600 bis 1600 g/mol.

45

3

Vorzugsweise handelt es sich um einen Emulgator der Formel



Worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

E: CH₂-CH₂

P: CH₂-CH
|
CH₃

15

R: C₁-C₁₈-Alkyl

x,y,w,z: jeweils ganze Zahl von 0 bis 30,

x+w: mindestens 1

y+z: mindestens 1

20

n: 1 oder 2

B: einwertiges oder zweiwertiges Kation

a,c: jeweils 1 oder 2 mit a*c=3-n

Vorzugsweise steht R für C₁₀-C₁₆ Alkyl Vorzugsweise beträgt die
25 Summe x+w 6 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 14. Vorzugsweise
beträgt die Summe y+z 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 7.
Vorzugsweise ist sowohl w als auch z gleich 0.

Vorzugsweise ist B ein einwertiges Kation, insbesondere von Na,
30 K, NH₃ oder H, entsprechend ist c=1 und a=1 oder 2.

Verbindungen dieser Art sind z.B. unter dem Handelsnamen
Lutensit® (BASF) erhältlich.

35 Die erfindungsgemäße wäßrige Polymerdispersion enthält den
Emulgator vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen,
besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 Gewichtsteilen pro
100 Gewichtsteile Polymer.

40 Das Polymer besteht vorzugsweise aus

a) 40 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 100 Gew.-%, besonders
bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% mindestens eines Hauptmonomeren
und

45

4

- b) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt aus 0 bis 15 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere.

5 Hauptmonomere a) sind ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butyl- 15 acrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

20 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatidsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol α- und p-Me- 25 thylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte 30 ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome ent- 35 haltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

40 Als Monomere (a) kommen bevorzugt die Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise (C₂- bis C₁₀-Alkyl)acrylate und -methacrylate und die Vinylaromaten, sowie Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 45 n-Hexylacrylat, Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Styrol sowie Mischungen dieser Monomere als Monomere (a).

5

Weitere Monomere b) sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren oder Säureanhydride, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, Dicarbonsäuren, z.B. Maleinsäure oder Fumarsäure. Weitere Monomere b) sind z.B. auch vernetzend wirkende Monomere wie Butanddioldiacrylat oder Divinylbenzol.

Das Polymer kann auch mehrstufig aufgebaut sein. Die Stufen unterscheiden sich dabei in ihrer Monomerzusammensetzung. Die Monomeren einer Stufe werden vorzugsweise zu mindestens 80, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren der jeweiligen Stufe, auspolymerisiert, bevor mit der Zugabe der Monomeren der nächsten Stufe begonnen wird.

Ein mehrstufiger Aufbau ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht notwendig. Es wurde jedoch beobachtet, daß ein mehrstufiger Aufbau eine niedrigere Mindestfilmbildetemperatur bei gleichzeitiger guter Blockfestigkeit (kaum Verklebung von beschichteten Substanzen miteinander beim Stapeln) bewirkt.

Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang ein zweistufiger Aufbau.

Die im folgenden I und II genannten Stufen enthalten vorzugsweise folgende Menge an Monomeren, bezogen auf das Polymer.

I: 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%

II: 20 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 40 Gew.-%.

Die Monomerzusammensetzung der Stufen unterscheidet sich vorzugsweise in der Glasübergangstemperatur T_g, wobei die T_g der Monomeren einer Stufe nach FOX berechnet wird (FOX, Bull. Physics Soc. 1,3 (1956, S. 123).

Bevorzugt beträgt die Differenz zwischen der T_g der Stufe I und II mindestens 5°C, besonders bevorzugt mindestens 10°C; die Differenz ist jedoch im allgemeinen nicht größer als 40°C.

Bevorzugt hat die hydrophilere Stufe die tiefere T_g: die hydrophilere Stufe findet sich unabhängig davon, ob sie zuerst oder als zweites polymerisiert wurde, im fertigen Polymer außen, d.h. als Schale. Die hydrophobere Stufe bildet im allgemeinen den Kern.

45

6

Bevorzugt ist Stufe I die hydrophilere Stufe, d.h. sie wird aus Monomeren gebildet, die in ihrer Gesamtheit hydrophiler sind als die Monomeren der Stufe II.

- 5 Die Polymerdispersionen lassen sich in an sich bekannter Weise nach den allgemein bekannten Verfahren der Emulsionspolymerisation aus den Monomeren unter Verwendung der üblichen Emulgier- und Dispergierhilfsmittel und Polymerisationsinitiatoren herstellen.
- 10 Als Dispergiermittel für die Durchführung von radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisationen kommen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren oder Schutzkolloide in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, in
- 15 Betracht. Als Dispergiermittel wird vorzugsweise allein der eingangs beschriebene Emulgator A) oder Mischungen von Emulgatoren, welche zu mindestens 50 Gew.-% insbesondere zu mindestens 75 Gew.-% aus Emulgator A) bestehen, verwendet.
- 20 Weitere gebräuchliche Emulgatoren sind z.B. Alkalimetallsalze höherer Fettalkoholsulfate wie Na-n-Laurylsulfat, ethoxylierte C₈ bis C₁₀-Alkylphenole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 sowie ethoxylierte C₈ bis C₂₅-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50. Weitere geeignete Emulgatoren sind in
- 25 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 209 aufgeführt.
- Geeignete Schutzkolloide sind hochmolekulare Naturstoffe wie
- 30 Stärke, Methylcellulose, Pektine und Gelatine, synthetische Stoffe wie Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Weitere Schutzkolloide sind ausführlich in Houben-Weyl, l. c., Seiten 411 bis 420 beschrieben.
- 35 Als Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Emulsionspolymerisation in wässrigen Medien auszulösen. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Übliche
- 40 Verbindungen sind anorganische Peroxide, z.B. Natrium- und Ammoniumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid sowie Azoverbindungen wie Azoisobuttersäuredinitril. Diese Initiatoren sind für die bei den radikalischen Emulsionspolymerisationen
- 45 üblichen Reaktionstemperaturen von 50 bis 100°C geeignet. Werden niedrigere Reaktionstemperaturen von etwa 40 bis 60°C gewünscht, sind Redoxsysteme wie Kombinationen aus Perverbindungen und einem

reduzierenden Co-Initiator dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure, Ascorbinsäure oder Eisen-II-salzen vorzuziehen.

Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen nach dem Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation ist an sich bekannt (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV, Makromolekulare Stoffe, 1. c., Seiten 133ff).

Besonders bewährt hat sich ein Zulauf-Verfahren, bei dem man von einer Vorlage, bestehend aus einem Teil der Monomeren, im allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, Wasser, Emulgator und Initiator ausgeht. Der Rest der Monomeren und gegebenenfalls Regler in emulgierter Form sowie zusätzlich eine wässrige Lösung weiteren Polymerisationsinitiators werden nach Maßgabe der Polymerisation zugesetzt.

Soweit der Emulgator A) nicht oder nicht die insgesamt gewünschte Menge des Emulgators A) als Dispergiermittel während der Emulsionspolymerisation verwendet wurde, kann die gewünschte Menge des Emulgators A) auch nachher der erhaltenen wäßrigen Polymerdispersion zugesetzt werden.

Vorzugsweise wird der Emulgator A) wie vorstehend beschrieben bei der Emulsionspolymerisation als Emulgator verwendet. Die Mitverwendung anderer Dispergiermittel ist nicht notwendig.

Die erfindungsgemäße wäßrige Polymerdispersion hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 35 bis 65, besonders bevorzugt von 45 bis 55 Gew.-%.

Die Glasübergangstemperatur T_g der Copolymerisate liegt vorzugsweise im Bereich von -60 bis 140°C , besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 70°C (berechnet nach Fox, Bull. Physics Soc. 1, 3 (1956), S.123).

Die erfindungsgemäße Polymerdispersion zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus, es kommt kaum zu Koagulatbildungen.

Die erfindungsgemäße Polymerdispersion kann als Bindemittel für Beschichtungsmittel, z.B. für Lacke, Schutzüberzüge, Papierstreichmassen, dekorative Überzüge, Anstrichfarben, Klebstoffe, Beschichtungen auf Textilien und auch als Bindemittel für ungebundene Faservliese verwendet werden.

Für die unterschiedliche Verwendung können geeignete Hilfsmittel zugesetzt werden, z.B. Verlaufsmittel, Verdicker, Entschäumer, Füllstoffe, Pigmente, Dispergierhilfsmittel für Pigmente etc.

8

Die Beschichtungen können durch Auftragen der Beschichtungsmittel auf geeignete Substrate, wie Metall, Kunststoff, Holz, Papier, Textilien und Trocknung, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, erhalten werden.

5

Die erhaltene Beschichtungen zeichnen sich durch eine gleichmäßige Oberfläche, insbesondere auch durch Blasenfreiheit aus.

Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäße Polymerdispersion
10 als Bindemittel für Korrosionsschutzlacke und als Bindemittel für Anstrichfarben.

Im Falle der Korrosionsschutzlacke werden erfindungsgemäße Polymerdispersionen mit einer Tg von vorzugsweise von 20 bis 60°C
15 verwendet.

Neben der Polymerdispersion können die Korrosionsschutzlacke noch Korrosionsschutzmittel, wie Korrosionsinhibitoren oder aktive Korrosionsschutzpigmente, z.b. Zinkphosphat enthalten.

20

Auch ohne weitere Korrosionsschutzmittel hat die erfindungsgemäße Polymerdispersion bereits eine gute Korrosionsschutzwirkung.

Im Falle der Anstrichfarben werden erfindungsgemäße Polymer-
25 dispersionen mit einer Tg von vorzugsweise von -55 bis 90°C, besonders bevorzugt von -10 bis 80°C und ganz besonders genannt, bevorzugt von 0 bis 60°C verwendet.

Anstrichfarben, auch Dispersionsfarben genannt, sind eine der
30 größten Produktgruppen der Lack- und Farbenindustrie (siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 15, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 665). Dispersionsfarben enthalten in der Regel als Bindemittel ein filmbildendes Polymer und als farbgebenden Bestandteil wenigstens ein anorganisches Pig-
35 ment, ferner anorganische Füllstoffe und Hilfsmittel, wie Entschäumer, Verdicker, Netzmittel und gegebenenfalls Filmbildungshilfsmittel.

Die Qualität von Dispersionsfarben hängt maßgeblich von der Fähigkeit des filmbildenden Polymers ab, die nichtfilmbildenden Bestandteile, die Pigmente und anorganische Füllstoffe gleichmäßig zu binden. Das Pigmentbindevermögen des Bindemittels spielt insbesondere eine Rolle bei Dispersionsfarben mit einem hohen Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen, charakterisiert durch
45 eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 40 %. Die Pigmentvolumenkonzentration wird üblicherweise definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigment

+ Füllstoffe) geteilt durch das Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigmente und Füllstoffe) und der Polymerisatteilchen der wässrigen Bindemittelpolymerisatdispersion; siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 5 15, S. 668). Ein geringes Pigmentbindevermögen führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität der Beschichtung, die sich beispielsweise in einer geringen Nassabriebfestigkeit äußert. Eine hohe Nassabriebfestigkeit ist jedoch insbesondere bei abwaschbaren Dispersionsfarben erwünscht. Weiterhin muss gewährleistet 10 sein, dass das Bindemittel eine hinreichend niedrige Filmbildetemperatur aufweist, um so eine Verarbeitung der Beschichtungsmasse auch bei niedrigen Temperaturen zu gewährleisten. Gleichzeitig darf das Bindemittelpolymer nicht zu weich sein, damit eine ausreichende Festigkeit gewährleistet ist, oder zu klebrig 15 sein, um ein Anschmutzen zu vermeiden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Dispersionsfarben ist die Blockfestigkeit der Anstriche, darunter versteht man eine geringe Verklebung des Anstrichfilms mit sich selbst unter Druckbelastung 20 und erhöhter Temperatur (gute Blockfestigkeit).

Die erfindungsgemäßen Anstrichfarben (Dispersionsfarben) enthalten Pigmente und Füllstoffe vorzugsweise in solchen Mengen, daß die PVK 15 % bis 85 % und besonders bevorzugt 25 % bis 55 % beträgt. 25 trägt.

Typische Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) 30 verwendet. Die Dispersionsfarben können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwartz, Antimonschwartz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungs- 35 gemäßen Dispersionsfarben auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

40 Geeignete Füllstoffe umfassen Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch

Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum.

Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten werden häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben sind stabile fluide Systeme, die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten verwenden kann. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Beton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tapeten, gestrichene, grundierte oder verwitterte Untergründe.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionsfarben hergestellten Anstriche zeichnen sich durch eine hohe Nassabriebfestigkeit und eine gute Haftung in nassem Zustand aus. Darüber hinaus sind die Anstriche nicht klebrig und zeichnen sich solche Beschichtungen durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

Beispiele:

25 I Herstellung von Polymerdispersionen für Korrosionsschutzüberzüge

Der Emulgator wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak auf pH = 9 gestellt. Die Vorlage wurde in einem Polymerisationsgefäß, das mit einem Ankerrührer, Rückflußkühler und 2 Zulaufgefäßen ausgestattet war, in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 85°C geheizt und 15 min. anpolymerisiert. Dann wurde der Zulauf 1 in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 2 1/4 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde lang nachpolymerisiert. Im Falle der Beispiele V2 und 2 wurde anschließend der Zulauf 3 innerhalb von 10 min. zudosiert. Dann wurde über ein Sieb der Maschenweite 500 µm filtriert, und der Koagulatanteil im feuchten Zustand abgewogen.

40

Emulgator A: Alkylaryl-polyglykolether-phosphat, Mischung aus Phosphorsäure Mono- und Diester, (enthält nur EO-Einheiten, zum Vergleich).

45

Emulgator B: $C_{13/15}$ -[EO]₁₂-{PO}₅-PO₃H₂., Mischung aus Phosphorsäure Mono- und Diester.

Beispiele:

Tabelle 1: Synthese der Polymerdispersionen

	V1 zum Vergleich	1	V2 zum Vergleich	2
Vorlage				
Emulgator Typ	A	B	A	B
Emulgator Menge	1,5 g	1,5 g	1,9 g	1,9 g
Wasser	250 g	250 g	350 g	350 g
Teil von Zulauf 1	36 g	36 g	46,5 g	46,5 g
Teil von Zulauf 2	5 g	5 g	4 g	4 g
Zulauf 1				
Emulgator Typ	A	B	A	B
Emulgator Menge	8,5 g	8,5 g	10,6 g	10,6 g
Wasser	200 g	200 g	280 g	280 g
Acrylamid (50%ig in Wasser)	15 g	15 g	18,8 g	18,8 g
Acrylsäure	12,5 g	12,5 g	15,6 g	15,6 g
Styrol	242 g	242 g	303 g	303 g
n-Butylacrylat	237 g	237 g	297 g	297 g

	V1 zum Vergleich	1	V2 zum Vergleich	2
Zulauf 2				
Na-Peroxidisulfat	2,5 g	2,5 g	3,1 g	3,1 g
Wasser	98 g	98 g	78 g	78 g
Zulauf 3				
wäßrige Ammoniaklösung [25%ig]	-	-	8 g	8 g
Koagulatgehalt [%]	0,3	0,1	<0,1	<0,1
Kenndaten der Dispersion:				
Feststoffgehalt [%]	48,2	48,1	46,8	47,2
pH	3,8	3,8	7,1	6,3
LD* Maß für Teilchengröße,	75	69	75	64
Viskosität [mPas]	100	120	660	600

* Maß für Teilchengröße

LD= Trübung der Dispersionen mit 0,01 Gew.-% Polymergehalt in Verhältnis zu Wasser, bestimmt durch Messung des Photostroms. Der Wert gibt die Lichtdurchlässigkeit in % an. Je größer der LD-Wert ist, desto kleiner sind Polymerteilchen.

II Herstellung der Korrosionsschutzlacke

Die Herstellung der Korrosionsschutzlacke erfolgt gemäß nachstehender Tabelle.

Tabelle 2: Herstellung der Korrosionsschutz-Lacke

Teile sind Gewichtsteile

	V1	1	V2	2
Polymerdispersion (flüssig)	103,7	104,2	96,1	95,2
Wasser	10,6	10,6	-	-
Korrosionsinhibitor	0,4	0,4	-	-
Surfynol 104 (50%ig in n-Propanol) ¹	-	-	1,2	1,2
Agitan 260 ²	-	-	0,6	0,6
Wasser	-	-	11,7	11,7
Pigmentverteiler (LR 8807) ³	-	-	1,46	1,46
Pigmentverteiler (Collacral AS 35) ⁴	0,8	0,8	-	-
WäBr. Ammoniaklösung. (25%ig)	3,2	8,65	3,3	3,2
Solvenon PP ⁵	1,85	1,85	-	-
Benzin 180-210°C ⁶	1,85	1,85	-	-
Agitan 295 ⁷	0,6	0,6	-	-
Lithopone L, 30% ZnS ⁸	32,7	32,7	-	-

Heucophos ZPZ 9	21,025	21,025	-	-
	V1	1	V2	2
Talkum 20 M 2 10	9,225	9,225	-	-
Bayferrox 130 M 11	21,775	21,775	29,9	29,9
Millicarb 12	-	-	47,8	47,8
Aerosil 200 13	-	-	0,48	0,48
Die Zutaten werden mit Glasperlen versetzt und 20 min. lang im Dissolver verrührt. Dann wird folgendes eingerührt:				
Polymerdispersion (flüssig)	44	44,2	47,5	47,1
Agitan 260	-	-	0,6	0,6
Agitan 295	0,45	0,45	-	-
Wäßer. Ammoniaklsg. (25%ig)	5,6	2,9	1,1	0,8
Solvesso 100 14	-	-	3,4	3,4
Butyglycol 15	3,7	3,7	-	-
Polyether-Verdicker (Collacral PU 85,25%)	0,3	1,9	0,3	0,3
Nach 1 Tag Wartezeit wird der Lack durch Zugabe von Wasser auf die gewünschte Viskosität von ca. 300 mPas eingestellt:				
Wasser	33,7	62,8	17	20,8

15

- 1 Entschäumer der Firma Air Products
- 2 Entschäumer der Firma Münzing Chemie
- 3 Dispergierhilfsmittel für Pigmente der BASF AG
- 5 4 Dispergierhilfsmittel für Pigmente der BASF AG
- 5 Filmbilدهilfsmittel der BASF AG
- 6 Filmbilدهilfsmittel
- 7 Entschäumer der Firma Münzing Chemie
- 8 aktives Korrosionsschutzpigment der Firma Sachtleben
- 10 9 aktives Korrosionsschutzpigment der Firma Heubach
- 10 Füllstoff der Firma Luzenac
- 11 Eisenoxid der Firma Bayer AG
- 12 Füllstoffe (CaCO_3) der Firma Omya
- 13 Füllstoff (Silikat) SiO_2 der Firma Degussa
- 15 14 und 15 Filmbilدهilfsmittel

20

25

30

35

40

45

III Prüfung der Korrosionsschutzüberzüge

Die so hergestellten Lacke wurden mit Hilfe einer Handspritzpistole durch Spritzen auf Stahlbleche aufgetragen, wobei die Trockenschichtdicke des Lacks 80 µm betrug. Die beschichteten Bleche wurden 7 Tage lang bei Raumtemperatur und anschließend 1 Tag bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Als Substrat diente Eisenblech (St 1405) (gereinigt mit Essigester). Der getrocknete Lack wurde mit Hilfe einer Stereolupe der Firma Zeiss auf ihre Qualität beurteilt. Der Salzsprühtest erfolgte nach der DIN 53 167. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

15 Tabelle 3: Prüfergebnisse: Schichtdicke: 80 µm (trocken).

	V1	1	V2	2
Emulgator Typ	A	B	A	B
Beurteilung der Lackoberflächen mit der Stereolupe	übersät mit Microstippen, daher keine weitere Prüfung	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung
Beurteilung der lackierten Bleche nach 48 h Salzsprühtest:				
Blasen [%]			25	15
Unterrostung [Note]			3	0

Beurteilung:

Unterrostung:

40 Note 0-5

0 = keine Unterrostung

5 = starke Unterrostung

Blasen: angegeben sind % der Oberfläche, welche Blasen aufweist.

45

17

Die Korrosionsschutzlacke auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel zeigen eine bessere Stabilität (keine Stippenbildung bei der Formulierung oder Applikation) und im Salzsprühtest eine verringerte Blasenbildung und eine geringere Unterrostung.

5

IV Herstellung von Polymerdispersionen für Anstrichfarben

Abkürzungen

- 10 BA = n-Butylacrylat
 MMA = Methylmethacrylate
 MAA = Methacrylsäure
 UMA = Ureidomethacrylat
 NaPS = Natriumpersulfat
 15 tBHP = tert-Butylhydroperoxid
 ABS = Acetonbisulfat
 E1 = Dowfax 2A1, Dodecylphenoxybenzenedisulfonsäure Natriumsalz
 (Warenzeichen of Dow Chemicals)
 E2 = Disponil FES 77, Alkyl(C₁₀₋₁₆)ethoxy(EO)sulfonate, Natrium-
 20 salz (Warenzeichen of Henkel KGaA)
 Emulgator B (siehe oben, erfindungsgemäß).

- Die Vorlage gemäß Tabelle 4 wurde in einem Polymerisationsgefäß in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C aufgeheizt und dann wurde
 25 eine Teilmenge von Zulauf 2 zugegeben. Zulauf 1 wurde danach kontinuierlich über 3 Stunden und die verbleibende Initiatorlösung über 4 Stunden zudosiert anschließend wurde noch einer Stunde nachpolymerisiert. Danach wurde auf 60°C gekühlt und zur Absenkung des Restmonomergehaltes 6,35 g tBHP (15 % in Wasser)
 30 und 7,25 g ABS (13,1 % in Wasser) zugegeben und nach eine Stunde bei 60°C gehalten. Danach wurde abgekühlt und ein pH von 7,4 eingestellt.

Tabelle 4: Herstellung der Polymerdispersionen

35

	V3 (Vergleich)	3
Vorlage		
Wasser	234 g	234 g
40 Polystyrolsaat (33%ig)	4,61 g	4,61 g
Na-Pyrophosphat(5%ig)	38 g	38 g
Teil von Zul. 2	7,24 g	7.24 g
45 Zulauf 1		
E 1 (45%ig in Wasser)	21,11	21,11
E 2 (30%ig in Wasser)	47,5	-

18

	Emulgator B	-	14,21
	Wasser	227,7 g	238,5 g
	Methacrylsäure	19 g	19 g
5	MMA	356,25 g	356,25 g
	BA	502,55 g	502,25 g
	UMA (25%ig in MMA)	72,2 g	72,2 g
10	Zulauf 2		
	Na-Peroxodisulfat	2,38 g	2,38 g
	Wasser	70 g	95 g
15	Koagulatgehalt [%]	0	0
	NaOH (10%ig)	13,1 g	38,7
	Feststoffgehalt [%]	60,1	51,2
20	pH	7,4	8,8
	Teilchengröße (nm)	270	377
	MFT (°C)	5	<2

- 25 Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Anlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebank (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht sind, wobei der Temperaturgradient so gewählt wird, dass das eine Ende der Filmbildebank eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufweist). Auf die Filmbildebank wird nunmehr die wässrige Polymerdispersion aufgebracht. In den Bereichen der
- 30 Filmbildebank, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in den kühleren Bereichen ein weißes Pulver bildet. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT visuell bestimmt.

40 V. Herstellung der Dispersionsfarben

1. Dispersionsfarben mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVK) von 46,9 %;

45 In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

105,60 g Wasser

19

	2,00 g	Verdicker ¹⁾
	0,80 g	2-Amino-2-methylpropanol mit 5 % Wasser
	1,00 g	Dispergiermittel ²⁾
5	3,40 g	10 gew.-%-ige, wässrige Tetrakaliumpyrophosphat-Lösung
	1,70 g	handelsübliches Biozid ³⁾
	3,40 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
	10,10 g	Propylenglykol
	10,10 g	Dipropylenglykol-n-butylether
10	190,10 g	Titandioxidpigment ⁵⁾
	181,60 g	Feldspat ⁶⁾
	50,70 g	kalzinierter Kaolin ⁷⁾

Die Bestandteile wurden für 20 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitsdispergator vermischt. Anschließend gab man folgende Bestandteile unter Rühren zu:

	266,01 g	Polymerdispersion 3 bzw. V3 (60,1 gew.-%ig)
20	2,50 g	handelsüblicher Entschäumer ⁴⁾
	11,80 g	handelsüblicher Verdicker ⁸⁾
	159,00 g	Wasser

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

- 1) Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 30 Pas (bestimmt als 2%ige Lösung in Wasser bei 25 °C); Natrosol® 250 HR der Hercules GmbH Düsseldorf.
- 2) 30 gew.-%ige wässrige Lösung eines Ammoniumpolyacrylats; Pigmentverteiler A der BASF AG, Ludwigshafen.
- 3) Proxel®GXL der Zeneca GmbH, Frankfurt.
- 4) Foammaster®S der Henkel KGaA, Düsseldorf
- 5) Kronos®2101 der Kronos, Houston/Texas
- 6) Minex®4 der Unimin Speciality Minerals Inc. Elco/Illinois, mittlere Korngröße 7,5 µm
- 7) Icecap® der Burgess Pigment Co., Sandersville, Georgia
- 8) 20 gew.-%ige Lösung eines assoziativ verdickenden Polyurethans, Acrysol RM 202 der Rohm and Haas Deutschland GmbH, Frankfurt

VI. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

1. Abriebfestigkeit

5 Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte nach ASTM D 2486 mittels einer "Gardner"-Scheuermaschine und einem standardisierten Scheuermedium (abrasiver Typ SC-2).

10 Die Dispersionsfarben wurden mit einem Kastenraker (Spalthöhe 175 µm, 7 MIL) auf Leneta-Folien aufgebracht. Anschließend wurden die Folien unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) in einer Klimakammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke lag bei etwa 50 µm.

15 Für jede Dispersionsfarbe wurde an 3 Folien der Abriebtest durchgeführt. Hierzu wurden in der Mitte der Folie ein 250 µm dicker Blechstreifen unterlegt. Anschließend wurde Scheuerpaste aufgebracht und mit einer Nylonbürste
20 solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle, wo das Blech unterlegt war, durchgescheuert war. Angegeben wird die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig durchzuscheuern. Angegeben ist der Durchschnitt zweier Werte, die weniger als 25 % voneinander abweichen.

25

2. Blockfestigkeit

Die Blockfestigkeit wurde gemäß ASTM D 4946 bestimmt. Hierzu brachte man die Dispersionsfarben mit einem Kastenraker (3 MIL, Spalthöhe 75 µm) auf Leneta-Folien auf.
30 Anschließend trocknete man die Folien 24 Stunden unter Norm-Klimabedingungen. Die getrockneten, beschichteten Folien wurden anschließend in 3,8 x 3,8 cm große Quadrate zerschnitten. Die Quadrate wurden mit den beschichteten
35 Seiten aufeinandergelegt und zwischen zwei Glasplatten plziert. Auf diese Glasplatten gab man ein Gewicht von 2 kg. Diese Anordnung wurde 24 Stunden bei 50 °C aufbewahrt. Anschließend untersuchte man, wie sich die Folien voneinander entfernen lassen. Hierzu legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 10 zugrunde:

40

- 0 = 75 bis 100 % Abriss der Beschichtung
- 1 = 50 bis 75 % Abriss
- 2 = 25 bis 50 % Abriss
- 3 = 5 bis 25 % Abriss
- 4 = sehr klebrig: 0 bis 5 % Abriss,;
- 5 = mäßige Klebrigkeit

45

21

- 6 = leichte Klebrigkeit
 7 = leichte bis sehr leichte Klebrigkeit
 8 = sehr leichte Klebrigkeit
 9 = kaum klebrig
 10 = nicht klebrig

5

3. Nasshaftung

10

15

20

25

30

35

Die Nasshaftung wurde wie folgt bestimmt: In einem ersten Schritt wurden die Leneta-Folien mit lösungsmittelhaltigem Alkydharzlack (Glasurit EA, Hochglanzlack der BASF deco GmbH, Köln) mit einem Kastenraker (Spalthöhe 180 µm) beschichtet. Die Folien wurden 24 Stunden in einer Normklimakammer und anschließend 14 Tage in einem Ofen bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden die Dispersionsfarben mit einem Applikator (Spalthöhe 250 µm, 10 MIL) auf die mit Alkydharz beschichteten Leneta-Folien als zweite Beschichtung aufgebracht. Die so erhaltenen Folien wurden 3 Tage unter Norm-Klimabedingungen getrocknet. Aus jeder Folie wurden 3 Prüfkörper herausgeschnitten. Jeder Prüfkörper wurde horizontal mit einer Rasierklinge angeschnitten. Anschließend führte man einen Frost-Tau-Test durch. Hierzu wässerte man die Prüfkörper und bewahrte sie anschließend in einem Tiefkühlschrank 16 Stunden bei -20 °C auf. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend ließ man die Proben auf Raumtemperatur erwärmen und wässerte sie dann erneut 10 Minuten. Danach wurde die Haftung der Beschichtung am Anschnitt durch Kratzen mit dem Fingernagel bestimmt. Hierbei legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 5 zugrunde, wobei 0 für eine optimale Adhäsion und 5 für keine Adhäsion (fehlerfreies Abziehen) steht. Die Werte 1 bis 4 stehen für Zwischenwerte.

Tabelle 5: Ergebnisse

40

45

Dispersion	Blockfestigkeit	Nasshaftung	Nassabriebfestigkeit
3	10	2-3	1800
V3	10	2-3	1200

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend 0,1 bis 10 Gewichts-
5 teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer, eines
Emulgators A) mit einer Phosphatgruppe,
dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens
50 Gew.-% aus Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen besteht und
10 der Anteil der Ethylenoxidgruppen und Propylenoxidgruppen je-
weils mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen beträgt.
2. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Molekulargewicht des Emulgators
15 400 bis 2000 g/mol beträgt.
3. Wäßrige Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß der Emulgator zu mindestens 10 Gew.-% aus
Ethylenoxidgruppen und zu mindestens 10 Gew.-% aus Propylen-
20 oxidgruppen besteht.
4. Wäßrige Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer zu 40 bis 100 Gew.-%
aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus
25 C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome
enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen,
ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden,
Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und
30 aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und
1 oder 2 Doppelbindungen besteht
5. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersion gemäß einen der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel für Beschichtungsmittel.
- 35 6. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersionen gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel für Anstrichfarben.
7. Anstrichfarben, enthaltend eine Polymerdispersion gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 4.
- 40 8. Verwendung der wäßrigen Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel in Korrosionsschutzlacken.
9. Korrosionsschutzlacke enthaltend eine Polymerdispersion gemäß
45 einem der Ansprüche 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D5/02 C09D5/08 C08F2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 19748 A (ZENECA LTD.) 5 June 1997 see page 1, line 14-35 see page 5, line 14-32 ---	1-9
A	EP 0 395 988 A (BASF) 7 November 1990 see claims ---	1,5-7
A	CH 437 602 A (DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION) ---	1,5-7
A	EP 0 421 909 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10 April 1991 cited in the application see page 3, line 44 - page 4, line 25; claims -----	1,5-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 1999

Date of mailing of the international search report

15/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9719748 A	05-06-1997	AU 704870 B	06-05-1999
		AU 7312596 A	19-06-1997
		CA 2236752 A	05-06-1997
		CN 1203538 A	30-12-1998
		EP 0863795 A	16-09-1998
		NO 982471 A	02-06-1998
		PL 326885 A	26-10-1998
EP 395988 A	07-11-1990	DE 3914384 A	31-10-1990
		CA 2013679 A	29-10-1990
		DE 59010528 D	14-11-1996
		DK 395988 T	18-11-1996
		ES 2092479 T	01-12-1996
		JP 2305861 A	19-12-1990
		US 5324354 A	28-06-1994
CH 437602 A		NONE	
EP 421909 A	10-04-1991	US 4968741 A	06-11-1990
		AU 625985 B	23-07-1992
		AU 6385290 A	11-04-1991
		CA 2019593 A	06-04-1991
		DE 69026785 D	05-06-1996
		DE 69026785 T	28-11-1996
		JP 3131674 A	05-06-1991
		US 5122566 A	16-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01293

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D5/02 C09D5/08 C08F2/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08F B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 19748 A (ZENECA LTD.) 5. Juni 1997 siehe Seite 1, Zeile 14-35 siehe Seite 5, Zeile 14-32 ---	1-9
A	EP 0 395 988 A (BASF) 7. November 1990 siehe Ansprüche ---	1,5-7
A	CH 437 602 A (DEUTSCHE ADVANCE PRODUKTION) ---	1,5-7
A	EP 0 421 909 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 25; Ansprüche -----	1,5-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9719748 A	05-06-1997	AU 704870 B	06-05-1999
		AU 7312596 A	19-06-1997
		CA 2236752 A	05-06-1997
		CN 1203538 A	30-12-1998
		EP 0863795 A	16-09-1998
		NO 982471 A	02-06-1998
		PL 326885 A	26-10-1998
EP 395988 A	07-11-1990	DE 3914384 A	31-10-1990
		CA 2013679 A	29-10-1990
		DE 59010528 D	14-11-1996
		DK 395988 T	18-11-1996
		ES 2092479 T	01-12-1996
		JP 2305861 A	19-12-1990
		US 5324354 A	28-06-1994
CH 437602 A		KEINE	
EP 421909 A	10-04-1991	US 4968741 A	06-11-1990
		AU 625985 B	23-07-1992
		AU 6385290 A	11-04-1991
		CA 2019593 A	06-04-1991
		DE 69026785 D	05-06-1996
		DE 69026785 T	28-11-1996
		JP 3131674 A	05-06-1991
		US 5122566 A	16-06-1992